

## 論文内容要旨

報告 番号	甲 創 第 26 号	氏 名	寺中 孝久
学位論文題目	Improvement of thiourea-mediated organocatalytic reactions (チオウレアを媒介とした有機触媒反応の改良研究)		
<p>【背景】キラル有機触媒は、エナンチオ選択的な変換反応を達成できるだけでなく遷移金属触媒に比べ安価で毒性が低く化学的に安定であることから近年注目されている。その中でも、チオウレア触媒は2つのNHプロトンを介しカルボニル化合物、イミン、ニトロアルケンなどの基質と求核剤との不斉反応を触媒することが報告されている。これらの背景のもと著者は更なるチオウレア触媒の実用性を拡充するため、以下の2点の研究に取り組んだ。</p> <p>① <math>\alpha</math>-イミノカルボン酸誘導体の効率的合成法の開発と非天然<math>\alpha</math>-アミノ酸合成への応用</p> <p><math>\alpha</math>-イミノエステルは一般に、不安定で取扱い困難なグリオキサレートとアミンとの縮合により得られる。しかし得られたイミンは未精製のまま用いるためロット間での品質にばらつきが生じる可能性があった。近年、安定なグリシンエステルに対してDDQやTBHPなどの酸化剤を用いることで系内にイミンを発生させワンポットで酸化-官能基化をおこなう合成手法が報告されたが、本法が適用可能な基質は系内の酸化条件に耐えうるものに限られていた。今回著者は、イミンへの酸化反応において反応終了後、ろ過により除去可能な不均一系酸化剤（二酸化マンガン）を用いることで効率的な合成法を見出した。本法ではイミンの単離が極めて容易であった。またチオウレア触媒を用いたイミン誘導体と求核剤との不斉マンニッヒ反応も併せて検討した。</p> <p>② 疎水性タグを用いたチオウレア触媒のリサイクル化の検討</p> <p>上述したように、キラル有機触媒は、キラル化合物の調製のための有用な分子である。少量の触媒から理論的に無限量の光学活性化合物を生成することができるが、実際には各反応の終了後に触媒を廃棄するため、キラル化合物の供給は制限される。そこで、反応終了後に回収し再利用できる有機触媒の開発が求められている。現在までに開発されたいくつかのリサイ클ラブル触媒は、二相系で反応を行うため生じる触媒活性の低下や、触媒回収に高価な試薬を用いなければならないといった点で改善の余地がある。そこで著者は、特定の有機溶媒に可溶かつ、極性溶媒の添加により触媒を析出させ、ろ取することが可能な疎水性タグに着目した。すなわち、チオウレア触媒に疎水性タグを導入することで均一系にて反応をおこない反応終了後に、極性溶媒の添加により触媒を回収する手法である。今回、疎水性タグ担持触媒の合成を行い、反応性およびリサイクル化の評価を行った。その結果、容易にリサイクル可能であることと、さらに従来の触媒と同様のエナンチオ選択性を示すことを見出した。</p>			